

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-045843

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

(21)Application number : 09-198394

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 24.07.1997

(72)Inventor : SAITO SATOSHI  
KIHARA NAOKO  
NAITO TAKUYA  
NAKASE MAKOTO

## (54) FORMING METHOD OF RESIST PATTERN

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a forming method of a resist pattern, capable of forming a pattern which is superior in adherence with a Cr substrate and has superior sectional shape without any inconvenience.

SOLUTION: Chemically sensitizing positive resist of acid catalyst type containing alkaline soluble resin, dissolution inhibitor and acid-generating medium are applied to a Cr substrate, and a resist film is formed. Pattern exposure is performed on a specified region of the resist film. The resist film, after the pattern exposure, is heat-treated. The resist film after the heat treatment is treated by development, an exposed part of the resist film is selectively dissolved and eliminated, and a resist pattern is formed. The dissolution inhibitor in the pattern is all decomposed while the shape of the resist pattern after developing treatment is maintained, so that the glass transition temperature of the resist is increased. Then the resist pattern is treated by heating by at a temperature higher than or equal to that of the increased glass transition temperature of the resist.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3310202

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-45843

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>9</sup>

H 0 1 L 21/027

識別記号

F I

H 0 1 L 21/30

S 7 1

S 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-198394

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月24日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 斎藤 聡

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 木原 尚子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 内藤 卓哉

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 Cr基板との密着性に優れ、何等不都合を伴なうことなく良好な断面形状を有するパターンを形成可能なレジストパターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 Cr基板上に、アルカリ可溶性樹脂、溶解抑制剤及び酸発生剤を含有する酸触媒型の化学増幅型ポジ型レジストを塗布して、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の所定の領域にパターン露光を施す工程と、前記パターン露光後のレジスト膜を加熱処理する工程と、前記加熱処理後のレジスト膜を現像処理してレジスト膜の露光部を選択的に溶解除去してレジストパターンを形成する工程と、前記現像処理後のレジストパターンの形状を維持しつつ、パターン中の溶解抑制剤を全て分解することによりレジストのガラス転移温度を高める工程と、前記高められたレジストのガラス転移温度以上の温度でレジストパターンを加熱処理する工程とを具備するレジストパターン形成方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cr基板上に、アルカリ可溶性樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤を含有する酸触媒型の化学増幅型ポジ型レジストを塗布して、レジスト膜を形成する工程と、  
前記レジスト膜の所定の領域に化学放射線を照射してパターン露光を施すことにより露光部に酸を発生させる工程と、  
前記パターン露光後のレジスト膜を加熱処理して、前記酸による触媒反応を進める工程と、  
前記加熱処理後のレジスト膜を、現像液を用いて現像処理してレジスト膜の露光部を選択的に溶解除去してレジストパターンを形成する工程と、  
前記現像処理後のレジストパターンの形状を維持しつつ、パターン中の溶解抑制剤の保護基を全て脱離せしめることによりレジストのガラス転移温度を高める工程と、  
前記高められたレジストのガラス転移温度以上の温度でレジストパターンを加熱処理する工程とを具備することを特徴とするレジストパターン形成方法。

【請求項2】 前記レジストパターン中の溶解抑制剤の保護基を全て脱離せしめる工程は、レジストパターンをその分解温度より高い温度で加熱することにより行なわれ、この加熱温度は、常に下記数式(1)で表わされる範囲である請求項1に記載のレジストパターン形成方法。

$$T \leq T_g + 20^\circ\text{C} \quad (1)$$

(ここで、 $T_g$  はレジストのガラス転移温度であり、 $T$  は加熱温度である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の微細加工に用いられるレジストパターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、LSI等の半導体集積回路の高集積化が進むにつれて、微細パターンの形成が不可欠になっている。通常、半導体ウェハ等の基板には、レジストを用いたリソグラフィ技術によって微細パターンが形成されるが、パターンの微細化に伴って、基板とレジスト膜との密着性を向上させることが重要な課題になってきた。例えば、基板とレジスト膜との密着性が十分でない場合には、現像時にパターンの剥がれ、およびパターンの流れなどが発生する。このような問題を避けるために、一般にはヘキサメチルジシラザン処理と呼ばれる処理をレジスト塗布前の基板に施すことにより、レジストパターンと基板との密着性を向上させることが広く行なわれている。

【0003】しかしながら、レジストパターンが形成される基板によっては、パターンの現像時にパターンの流

れ等が観察されなくとも、後の工程において新たな問題が生じることがわかった。例えば、半導体マスク等に用いられるクロムマスク上にレジストパターンを形成した場合には、現像時にはパターンの流れが発生しないものの、このレジストパターンをエッチングマスクとして用いてウェットエッチングによりクロム膜を選択的にパターンニングする際、レジストパターンと基板との界面にエッチング液が浸み込みが生じる。これは、レジストパターンとクロム膜との密着性が充分でないことに起因するものである。

【0004】レジストパターン端部からエッチング液の浸み込みが起こって、クロム膜パターンにサイドエッチングが生じると、パターン端部に相当する部分のクロム膜の形状を設計通りに形成することができない。特に、レジストパターンに形成された超微細なラインや超微少なコンタクトホールなどのパターンをクロム膜に正確に転写することが困難となってしまう。こうして得られるクロム膜の形状は設計寸法に対して大きなずれを生じ、透過率の異なる領域が形成されることになるので、半導体マスク作製プロセスにおいてレジストパターンと基板との界面へのエッチング液の浸み込みは極力避けなければならない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、レジストパターンと基板との密着性を向上させるため、一般には基板の表面処理が広く行なわれている。例えば、ヘキサメチルジシラザンによる表面処理はシリコンウェハをはじめとする半導体基板に適用され、レジストと基板との密着性を上げることに成功している。しかしながら、被処理基板がクロム基板の場合には、ヘキサメチルジシラザンによる処理を施しても効果がみられず、レジスト膜と基板との界面へのエッチング液の浸み込みを防止することは不可能であったなお、特定の表面処理剤がクロム基板上の表面処理に有効であり、レジストとクロム基板との密着性を高めて界面へのエッチング液の浸み込み防止に効果的であることが開示されている(特願平7-332023号)。この方法により、エッチング液の浸み込みは大幅に改善されるのであるが、工程が増えることによるスループットの低下、わずかであるが表面処理工程におけるダスト(欠陥)の増加など新たな問題を生むことになった。

【0006】また、基板とレジスト膜との密着力を高めるために、現像後のレジストパターンをベーキングすることが有効であることが知られている。ベーキングを行なうことによって、上述したような基板に表面処理を施した際に生じるダストの影響を避けることができるものの、この場合にはレジストパターンの変形(流動)が生じてしまう。

【0007】そこで本発明は、クロム基板との密着性に優れ、何等不都合を伴うことなく良好な断面形状を有

するパターンを形成可能なレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、Cr基板上に、アルカリ可溶性樹脂、溶解抑制剤および酸発生剤を含有する酸触媒型の化学増幅型ポジ型レジストを塗布して、レジスト膜を形成する工程と、前記レジスト膜の所定の領域に化学放射線を照射してパターン露光を施すことにより露光部に酸を発生させる工程と、前記パターン露光後のレジスト膜を加熱処理して、前記酸による触媒反応を進める工程と、前記加熱処理後のレジスト膜を、現像液を用いて現像処理してレジスト膜の露光部を選択的に溶解除去してレジストパターンを形成する工程と、前記現像処理後のレジストパターンの形状を維持しつつ、パターン中の溶解抑制剤の保護基を全て脱離せしめることによりレジストのガラス転移温度を高める工程と、前記高められたレジストのガラス転移温度以上の温度でレジストパターンを加熱処理する工程とを具備するレジストパターン形成方法を提供する。

【0009】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明のレジストパターンの形成方法で用いられる化学増幅型レジストは、可視光、紫外光、または電子線、X線などの化学放射線の照射により酸を発生し、この後、加熱処理を適宜施すことで酸触媒反応が生じる化学増幅型ポジ型レジストであれば何等限定されない。

【0010】なお、ポジ型の化学増幅型レジストは、例えばアルカリ可溶性の樹脂、溶解抑制剤および化学放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、酸発生剤と称する）で構成される。

【0011】アルカリ可溶性の樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂およびポリヒドロキシスチレンなどが挙げられる。溶解抑制剤としては、例えば、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部または全てをターシャリプトキシカルボニル基、ターシャリプトキシカルボニルメチル基、およびテトラヒドロピラニルエーテル基などで置換した化合物、ビスフェノールA、クレゾールフタレインの水酸基の1つまたは2つをターシャリプトキシカルボニル基、ターシャリプトキシカルボニルメチル基、およびテトラヒドロピラニルエーテル基などで置換した化合物などが挙げられる。

【0012】また、酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートおよびジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートなどのオニウム塩；ビスフェニルスルホニルメタンおよびフェニルスルホニルアセトニトリルなどのスルホニル化合物；オルトニトロベンジルバトールエンスルホネートなどのスルホン酸エステル類などが挙げられる。

【0013】上述した成分を所定の割合で有機溶媒に溶

解することにより、本発明で用いられる酸触媒型化学増幅型ポジ型レジストの溶液が得られる。なお、アルカリ可溶性樹脂の配合量は、通常、全固形分中の50～90wt%程度であり、溶解抑制剤の配合量は10～50wt%程度であり、酸発生剤の配合量は0.1～10.0wt%程度である。

【0014】用い得る有機溶媒としては、例えばシクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトンおよびメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、イソブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル系溶媒が挙げられる。

【0015】得られたレジスト溶液は、例えば、スピンコーティングやディッピング等により、Cr基板上に塗布した後、乾燥してレジスト膜を形成する。なお、加熱温度および時間は、レジストの種類、使用する有機溶媒等に応じて適宜選択することができるが、例えば、90～130℃、1～10分程度の加熱を行なうことが好ましい。

【0016】続いて、前記レジスト膜にパターン露光を行なう。露光光源としては、KrF、ArFエキシマレーザーのディープUV光、X線、電子線などを用いることができるが、フォトマスク作製においては、Crマスク基板上的レジスト膜に電子線露光を行なうのが一般的である。

【0017】その後、レジスト膜を熱板またはオープン等を用いて、または紫外線照射等によって、加熱処理（ベークング、PEB）する。なお、PEBの温度は、レジストの種類に応じて適宜選択することができ、例えば、約50～130℃の範囲が好ましい。

【0018】次いで、レジスト膜を浸漬法、スプレー法等によって現像する。ここで用いられる現像液は、各々のレジストに応じて適宜選択することができる。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アルカリ水溶液；水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などの無機アルカリ水溶液などが挙げられる。これらのアルカリ水溶液には、アルコールや界面活性剤などを添加してもよい。

【0019】現像後の基板およびレジスト膜に対しては、適宜水等を用いてリンス処理を施し、さらに乾燥させることにより所望のパターンが得られる。本発明のレジストパターン形成方法においては、現像後のレジストパターン中の溶解抑制剤の保護基（ターシャリプトキシカルボニル基、ターシャリプトキシカルボニルメチル基、およびテトラヒドロピラニルエーテル基など）を全て分解することによって、レジストのガラス転移温度（ $T_g$ ）を上昇させる。

【0020】溶解抑制基を分解するに当たっては、例え

ば、レジストパターンが形成されたCr基板を熱板またはオープン等を用いて、パターン形状を維持しつつ徐々に温度を高めながら加熱処理を施す方法が挙げられる。加熱処理の条件は、レジストの種類（溶解抑止剤の種類）に応じて適宜選択することができる。ただし、加熱温度は、レジストの分解温度より常に高い温度とする必要があり、具体的には、下記数式で表わされる温度範囲であることが好ましい。

$$【0021】 T \leq T_g + 20^{\circ}\text{C} \quad (1)$$

（ここで、 $T_g$  はレジストのガラス転移温度であり、 $T$  は加熱温度である。）

なおここでいうレジストの分解温度とは、レジストの溶解抑止基が分解する温度である。

【0022】昇温の手法としては、例えば、100～150℃の範囲で10分から60分かけ、いわゆるスロープ状に加熱温度を上昇させることができる。なお、急激な昇温は、パターンの流動を引き起こすことがあるため、パターン形状を保ちつつ、抑止基を分解かつ効果的に昇温する必要がある。

【0023】また、所定温度に1～10分程度ずつ保持して徐々に加熱温度を上昇させる、いわゆる階段状の昇温を採用してもよい。この場合も、例えば、1～5℃刻み程度のできるだけ小さな昇温幅で温度を上げていくことが好ましい。

【0024】溶解抑止剤の保護基を全てはずす工程は、上述したような加熱処理に限定されず、以下に説明するような手法により行なうこともできる。具体的には、ディープUV光、X線、および電子線などの電離放射線をレジストパターン全面に照射した後、PEBを行なうことによって、溶解抑止剤の保護基を全てはずすことができる。例えば、ディープUV光を採用する場合には、10～200mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で照射した後、90～120℃の温度で5～30分間PEBを行なうことによって、溶解抑止剤の保護基を全てはずすことができる。

【0025】なお、電離放射線の露光量やPEBの条件は、使用するレジストの溶解抑止基や酸発生剤の種類などに応じて適宜決定することができる。このようにして溶解抑止剤の保護基を全てはずしたレジストパターンに対し、さらに熱板またはオープン等により加熱処理を行なう。上述した工程において全ての溶解抑止基がはずれているため、ここでの加熱処理によってエッチング液の浸み込み原因となる抑止基の分解（ガス化によるボイドの発生）は起こらない。また、ガラス転移温度の変動も起こらない。なお、加熱処理の温度は、前述の工程で高められたレジストのガラス転移温度より高い温度で、例えば、140～180℃で10～60分間行なうことが好ましい。この加熱温度および時間は、レジスト中の溶解抑止基の種類等により異なるが、レジストパターンの変形を避けるために、加熱の温度範囲は、最終的なガラス転移温度より10℃を越えない温度、さらには最終的

なガラス転移温度より5℃以内高い温度とすることが望まれる。

【0026】本発明のレジストパターン形成方法においては、現像後のレジストパターン中の溶解抑止剤の保護基を全てはずすことによって $T_g$ を上昇させた後、この $T_g$ より高い温度でレジストパターンにさらに加熱処理を施しているため、レジストパターンとクロム基板との密着性を著しく向上させることが可能となった。しかも、レジストパターンを加熱する工程においては、パターンの形状を維持するよう配慮しているためパターンの変形（流動）も避けられる。

【0027】本発明者らは、現像後のレジストパターンのベークングに関して鋭意検討した結果、レジストのガラス転移温度（ $T_g$ ）よりも過剰に高い温度でのベークングによりレジストパターンの変形が引き起こされること、さらに、レジストパターンと基板との密着力を高める最適なベーク温度は、 $T_g$ より高い温度であることを見出した。現像後のレジストパターンを $T_g$ より高い温度でベークすることによって、ポリマー主鎖のブラウン運動が起こり、密着力を低下させる原因となるポリマー中のボイドや応力が解放されるからであると考えた。

【0028】なお、化学増幅型ポジ型レジストは、溶解速度を制御する溶解抑止剤が配合されているので、そのガラス転移温度は保護基導入前の化合物に比較して相対的に低くなっている。これは、溶解抑止剤の保護基が、保護前の基に比べて一般にバルキーであるためである。

【0029】さらに問題を複雑にしているのは、次のような現象であることを見出した。すなわち、化学増幅型ポジ型レジストの溶解抑止剤における代表的な保護基（ターシャリブトキシカルボニル基、ピラニルエーテル基）などの熱分解（脱保護反応）の温度は、ガラス転移温度近傍であるので、ガラス転移温度以上でのベークングを施すことにより、これらの保護基ははずれはじめる。こうして溶解抑止剤の保護基がはずれるにしたがって、もとの極性の大きい基（例えば、水酸基など）が現れ始めるので、レジストの $T_g$ は上昇し続け、全ての保護基がはずれた時点で $T_g$ は一定の値となる。レジストパターンの変形を生じることなく、かつ基板とレジストパターンとの密着性を十分に高めるには、上昇し続ける $T_g$ より常に高い温度でベークしなければならず、しかも、そのベーク温度は所定の範囲に限定される。

【0030】したがって、一般的な単一温度でのベーク処理では、次のような問題が発生していた。例えば、レジストパターンの流動を抑えるためにベーク温度を低めに設定した場合には、溶解抑止剤の保護基がその熱反応により分解するにつれて $T_g$ が上昇するため、ある時点で $T_g$ はベーク温度を越えてしまう。上述したようにレジストパターンと基板との密着力を高めるには、 $T_g$ より高い温度でベークングを行なうことが必要であるので、このように $T_g$ がベーク温度を越えてしまうとベーク

キングによる効果が得られなくなる。一方、溶解抑止基が完全にはずれきった後に決定される最終的な $T_g$ より高い温度でベークを行なった場合には、また別の問題が生じる。すなわち、この温度はベーク開始初期におけるレジストの $T_g$ よりはるかに高い温度であるため、加熱中に樹脂の流動が起こってパターンサイズが大きく変動してしまう。結果として、変形したレジストパターンが基板に密着することになる。

【0031】本発明においては、レジストの $T_g$ に着目して、この $T_g$ を上昇させる原因となる溶解抑止剤の保護基を全てはずすよう、現像後のレジストパターンに処理を施しているため、従来の問題を全て回避することが可能となった。

【0032】本発明の方法により形成されたレジストパターンは、Cr基板との密着性に優れ、しかも形状も何等損なわれていない。このため、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、Cr基板を例えば酸性のエッチング液に浸漬して湿式エッチングを行なうことにより、このレジストパターンをエッチング対象部材(Cr膜)に精度よく転写することができる。

【0033】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例および比較例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1) まず、分子量( $M_w=30000$ )のポリビニルフェノールの水酸基を30%酢酸ターシャリブチル基で保護した樹脂58wt%、分子量( $M_w=10000$ )のポリビニルフェノール35wt%、および酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート7wt%を、溶媒としての3-メトキシプロピオン酸メチルに溶解してレジスト溶液を得た。なお、このレジストは、ディープUV光、X線または高エネルギー電子線を照射することによって酸が発生し、この酸が溶解抑止剤の保護基である酢酸ターシャリブチル基を分解して露光部がアルカリ可溶性を呈するので、アルカリ水溶液で現像することにより露光部が選択的に溶解除去されてパターンが形成されるポジ型の化学増幅型レジストである。

【0034】このレジスト溶液を、フォトマスクに用い

られるCr基板の上にスピナーにより $0.5\mu m$ の膜厚で塗布し、 $100^\circ C$ 、5分間のベークにより乾燥してレジスト膜を形成した。その後、 $0.25\mu m$ のビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧15KeV)を $4\mu C/cm^2$ の条件で走査して、ラインアンドスペースパターンとコンタクトホールとをレジスト膜に描画した。

【0035】続いて、 $60^\circ C$ 5分間の露光後加熱(PEB)を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(2.38wt%)で現像してレジストパターンを形成した。

【0036】得られたレジストパターンを、 $130^\circ C$ で5分間、 $135^\circ C$ で5分間、 $140^\circ C$ で5分間、 $145^\circ C$ で5分間、 $150^\circ C$ で5分間、 $155^\circ C$ で5分間と段階的に加熱温度を高めてベークを行なった後、さらに、 $160^\circ C$ で15分間ベークを行なった。

(実施例2) 前述の実施例1と同様の手順でレジストパターンを形成し、 $1^\circ C/min$ の昇温速度で $130^\circ C$ から $160^\circ C$ まで昇温した後、 $160^\circ C$ で15分間ベークした。なお、本実施例における昇温は、スロープ状の昇温ということができる。

(比較例1) 前述の実施例1と同様の手順でレジストパターンを形成し、 $160^\circ C$ で45分間ベークした。

(比較例2) 前述の実施例1と同様の手順でレジストパターンを形成し、 $140^\circ C$ で45分間ベークした。

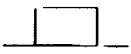
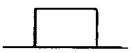
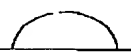
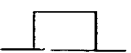
(クロム膜のエッチング) 実施例1、2および比較例1、2でレジストパターンが形成されたクロム基板を、硝酸セリウムアンモニウムエッチング液で選択的にエッチングすることによりレジストパターンをクロム膜に転写してサンプルを得た。

【0037】各サンプルについて、レジストパターンとクロム膜との界面を走査型電子顕微鏡で観察して、パターン端部からのエッチング液の浸み込み距離を測定し、得られた結果を各パターンの断面形状とともに下記表1にまとめた。

【0038】

【表1】

表1

	レジスト形状	しみ込み量( $\mu m$ )
実施例1		0.10
実施例2		0.10
比較例1		0.10
比較例2		0.35

【0039】上記表1に示すように、階段状の昇温プロセスを経たベーク処理を行なった場合(実施例1)、お

よびスロープ状の昇温プロセスを経たベーク処理を行なった場合(実施例2)は、いずれもレジストパターンの

形状変化は全くみられず、レジストパターンと基板との界面へのエッチング液の浸み込みも0.1  $\mu\text{m}$ に抑えられている。

【0040】これに対し、160℃でベークした比較例1では、界面へのエッチング液の浸み込みは抑えられているものの、レジストパターンが大きく変形しているもので設計通りの寸法でクロム膜にパターンを転写することができなかった。これは、用いたレジストのガラス転移温度がベーク中に上昇するというメカニズムで説明することができる。

【0041】上述の実施例1、2および比較例1、2で用いたレジストの初期のガラス転移温度( $T_g$ )は、約120℃であり、溶解抑制剤の保護基が全てはずれてしまった後の $T_g$ は約155℃であった。すなわち、160℃の一段ベークでは、最終的な $T_g$ 以上のベークとなるのでアニール効果はあり、レジストパターンと基板との密着性が向上して界面へのエッチング液の浸み込みを防止することができた。しかしながら、160℃という温度は、レジストの初期の $T_g$ より約40℃も高いので、この温度での加熱中にレジストパターンの流動が起こってしまう。したがって、レジストのパターンサイズが大きく変わった後に基板に密着したことになる、このように寸法が変わったレジストパターンでは正確にクロム膜をエッチングすることができない。

【0042】一方、140℃でベークした比較例2では、レジストパターンの変形は観察されていないが、基板とレジストパターンとの密着は悪くエッチング液が浸み込んでしまい、基板へのパターン転写は不可能であった。140℃でのベーク処理の間に溶解抑制剤の保護基が壊れていくので、初期には120℃であったレジストのガラス転移温度は最終的には155℃近くまで上昇している。したがって、最終的な $T_g$ を下回る140℃では、 $T_g$ 以上のベークというアニール効果が発揮されなかったためである。

(実施例3) まず、分子量( $M_w=20000$ )のポリビニルフェノール水酸基を25%ターシャリブトキシカルボニル基で保護した樹脂60wt%、分子量( $M_w=8000$ )のポリビニルフェノール37wt%、および酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート3wt%を、溶媒としての3-メトキシプロピオン酸メチルに溶解してレジスト溶液を得た。なお、このレジストは、ディープUV光、X線、または高エネルギー電

子線を照射することによって酸が発生し、この酸が溶解抑制剤の保護基であるターシャリブトキシカルボニル基を分解して露光部がアルカリ可溶性を呈するので、アルカリ水溶液で現像することにより露光部が選択的に溶解除去されてパターンが形成されるポジ型の化学増幅型レジストである。

【0043】このレジスト溶液を、フォトマスクに用いられるCr基板上にスピナーにより0.5  $\mu\text{m}$ の膜厚で塗布し、100℃、5分間のベークにより乾燥してレジスト膜を形成した。その後、0.25  $\mu\text{m}$ のビーム径を有する高エネルギー電子線(加速電圧15 KeV)を4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ の条件で走査して、ラインアンドスペースのパターンとコンタクトホールとをレジスト膜に描画した。

【0044】続いて、80℃5分間の露光後加熱(PEB)を行なった後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液(2.38wt%)で現像してレジストパターンを形成した。

【0045】得られたレジストパターンを昇温速度1℃/minで120℃から170℃まで昇温した後、170℃で15分間ベークした。

(実施例4) 前述の実施例3と同様の手順でレジストパターンを形成し、このパターン全面に水銀ランプを用いて約1.00 mJ/cm<sup>2</sup>照射した後、80℃で30分間PEBを行なった。PEB後のレジストパターンは、さらに、PEB後のレジストパターンに170℃で15分間ベーク処理を施した。

(比較例3) 前述の実施例3と同様の手順でレジストパターンを形成し、170℃60分間ベークした。

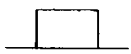
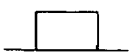

(クロム膜のエッチング) 実施例3、4および比較例3でレジストパターンが形成されたクロム基板を、硝酸セリウムアンモニウムエッチング液を用いて選択的にエッチングすることにより、レジストパターンをこのクロム膜に転写してサンプルを得た。

【0046】各サンプルについて、レジストパターンとクロム膜との界面を走査型電子顕微鏡で観察して、パターン端部からのエッチング液の浸み込み距離を測定し、得られた結果をパターン形状とともに下記表2にまとめた。

【0047】

【表2】

表2

	レジスト形状	しみ込み量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例3		0.10
実施例4		0.10
比較例3		0.10

【0048】上記表2に示すように、スロープ状の昇温プロセスを経たベーク処理を行なった場合（実施例3）、ディープUV光の照射、その後のPEB工程を経たサンプルの場合（実施例4）は、いずれもレジストパターンの形状変化は全くみられず、レジストパターンと基板との界面へのエッチング液のしみ込みも0.1 $\mu\text{m}$ に抑えられている。

【0049】これに対し、170℃でベークした比較例3では、界面へのエッチング液のしみ込みは抑えられているものの、レジストパターンが大きく変形しているので設計通りの寸法でクロム膜にパターンを転写することができなかった。これは、実施例1、2および比較例1、2の場合と同様に、レジストのガラス転移温度がベーク中に上昇するというメカニズムで説明することができる。

【0050】上述の実施例3、4および比較例3で用いたレジストの初期のガラス転移温度（ $T_g$ ）は約120℃であり、溶解抑止剤の保護基が全てはずれてしまった後の $T_g$ は約160℃であった。すなわち、170℃の一段ベークでは最終的な $T_g$ 以上のベキングとなるのでアニール効果はあり、レジストパターンと基板との密着性が向上して界面へのエッチング液のしみ込みを防止することができた。しかしながら、170℃という温度は、レジストの初期の $T_g$ より約50℃も高いので、この温度での加熱中にレジストパターンの流動が起こってしまう。したがって、レジストのパターンサイズが大きく変わった後にレジストパターンが基板に密着したことになり、このように寸法が変わったレジストパターンでは正確にクロム膜をエッチングすることができない。

【0051】これに対し、実施例3ではスロープ状の熱処理によって、また実施例4ではディープUV光照射-PEBの工程によってレジストパターン中の溶解抑止基

が全て外れる。いずれの実施例においても、溶解抑止基が全てはずれるまでの間は、 $T_g$ より大幅に高い温度で加熱を行っていないため、レジストパターンの流動を全く引き起こすことなく、溶解抑止基の分解反応が充分に進んでガラス転移温度が上昇する。溶解抑止基が全て外れた後には $T_g$ は160℃の一定値に達したため、170℃のベーク処理を施すことによりアニール効果が得られたものである。

【0052】すなわち、スロープ状のベキングまたはディープUV光の照射-PEBの工程を経て、レジスト中の溶解抑止基を全てはずすことによって $T_g$ を高めた後、さらにその $T_g$ より高い温度でベキングを行なうことによって、レジストパターンの変形を引き起こすことなく、なおかつ、基板との密着性に優れたレジストパターンを形成することができた。

#### 【0053】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、基板、特にレチクル作製用のクロムマスク基板との密着性が著しく高められた、良好な形状を有するレジストパターンを形成することができる。本発明の方法により形成されたレジストパターンをエッチングマスクとして用いて、ウェットエッチングによりクロム基板を選択的にパターニングした際には、レジストパターンとクロム膜との界面にエッチング液のしみ込みが抑制される。しかも本発明の方法で形成されたレジストパターンは、変形も生じないので、レジストパターンを精度よく設計寸法通りにクロム膜に転写することができる。

【0054】したがって、かかるレジストパターン形成方法は、半導体装置等の製造プロセスにおけるレチクル作製に当たって極めて有効であり、その工業的価値は絶大である。

フロントページの続き

(72)発明者 中瀬 真

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**